

(54) PHENOLIC RESIN MOLDING AND ITS PRODUCTION

(11) 4-239033 (A) (43) 26.8.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-2773 (22) 14.1.1991
 (71) TORAY IND INC (72) TAKESHI OYAMA
 (51) Int. Cl⁵. C08J5/10, B29C39/02, C08L61/10//B29K61/04, B29K105/16

PURPOSE: To provide a phenolic resin molding which is substantially freed from warpage, unevenness and distortion and obtained without using any heating apparatus, and a process for its production.

CONSTITUTION: A phenolic resin molding containing a salt of a metallic compound with an acid. A process for producing the molding comprises packing a mixture of a resol phenolic resin, a metallic compound and a curing agent into a desired space and forming a molding within the space by utilizing the heat of reaction generated when the materials are mixed together as a main heat source for curing the resin.

(54) MOISTURE-SHRINKING RESIN MOLDING

(11) 4-239035 (A) (43) 26.8.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-12879 (22) 9.1.1991
 (71) SANYO CHEM IND LTD (72) MANABU YAMAMOTO(2)
 (51) Int. Cl⁵. C08J5/18, B29C55/02, B29C61/06//B29K33/04, B29L7/00, C08L33/08

PURPOSE: To obtain the title molding comprising a specified graft copolymer and/or a block copolymer and having specified properties, which has excellent shrink characteristics in a moisture-containing atmosphere and decreases less in strength after absorbing moisture.

CONSTITUTION: The title molding comprises a graft copolymer and/or a block copolymer each of which is composed of an ionic resin part and a thermoplastic resin part (e.g. polysodium acrylate/polymethyl acrylate block copolymer), is in a stretched state and shrinks at a relative humidity of 70% or above.

(54) POLYPHENYLENE ETHER FILM

(11) 4-239036 (A) (43) 26.8.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-1162 (22) 9.1.1991
 (71) ASAHI CHEM IND CO LTD (72) TERUO KATAYOSE(1)
 (51) Int. Cl⁵. C08J5/18, C08L71/12//B29K71/00

PURPOSE: To obtain a polyphenylene ether film having a good appearance and a permittivity differing little from that of PPE itself and being capable of forming film without detriment to the dielectric properties of PPE itself by reacting a polyphenylene ether resin which cannot give a film having surface smoothness and a good appearance when formed by the solvent film formation process with an unsaturated carboxylic acid or anhydride.

CONSTITUTION: A reaction product is obtained by extruding poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) and maleic anhydride on a twin-screw extruder. When this product is dissolved in various solvents and resulting solutions are cast on glass plates, films of good appearances can be obtained.

JP 4-239036

X

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-239036

(43)公開日 平成4年(1992)8月26日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	C E Z	8517-4 F		
C 0 8 L 71/12	L Q M	9167-4 J		
/ B 2 9 K 71:00		4 F		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平3-1162	(71)出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22)出願日	平成3年(1991)1月9日	(72)発明者	片寄 照雄 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
		(72)発明者	石井 義行 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 ポリフェニレンエーテル系フィルム

(57)【要約】

【目的】 溶媒成膜法では表面が平滑で外観性良好なフィルムを得ることのできないポリフェニレンエーテル樹脂を、不飽和カルボン酸または酸無水物と反応させることによって成膜性を付与し、外観の良好なフィルムを得る。フィルムの誘電率は、PPE本来の誘電率と大差なく、PPE自身の誘電特性を損なうことなく成膜性を付与できる。

【構成】 ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)と、無水マレイン酸とを二軸押出し機で押出することによって反応生成物を得た。この反応生成物を各種溶媒に溶解し、ガラス板上にキャストしたところ外観の良好なフィルムが得られた。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリフェニレンエーテルと不飽和カルボン酸または酸無水物との反応生成物からなるフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリフェニレンエーテル系フィルムに関する。本発明のフィルムは、優れた誘電特性、耐熱性を示し、電気産業、電子産業、宇宙・航空機産業等の分野において誘電材料、絶縁材料、耐熱材料等に用いることができる。

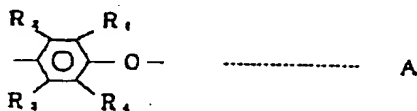
【0002】

【従来の技術】 近年、通信用、民生用、産業用等の電子機器の分野における実装方法の小型化、高密度化への指向は著しいものがあり、それに伴って材料の面でもより優れた耐熱性、寸法安定性、電気特性が要求させつつある。特にポリフェニレンエーテルは、高周波領域での誘電特性に優れている為、近年、注目されてきている。

【0003】 ポリフェニレンエーテルの熱成膜法としては、熔融押出法、カレンダー法などがある。しかしながら、これらの方法では熔融粘度が高く、表面が平滑なフィルムは得られない。また低温でフィルム化する方法としては、溶媒を利用するキャスト法があるが、ポリフェニレンエーテル単独では、成膜性がないので、乾燥中にヒビ割れ等が発生しフィルムが得られない。

【0004】 ポリフェニレンエーテル系フィルムに成膜*
Q-J-H】。

〔式中、mは1～6の整数であり、Jは次式Aで表わされる単位から実質的に構成されるポリフェニレンエーテル鎖であり



(ここに、R₁～R₄は各々独立に低級アルキル基、アリール基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、水素原子を要わす。)

Qはmが1のとき水素原子を表わし、mが2以上のときは1分子中に2～6個のフェノール性水酸基を持ち、フェノール性水酸基のオルト位およびパラ位に重合不活性な置換基を有する多官能性フェノール化合物の残基を表わす。]

【0009】 一般式AにおけるR₁～R₄の低級アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基等が挙げられる。アリール基の例としては、フェニル基等が挙げられる。ハロアルキル基の例としては、ブロモメチル基、クロロメチル基等が挙げられる。ハロゲン原子の例としては、臭素、塩素等が挙げられる。

【0010】 化1のQの代表的な例としては、次の4種 50

*性を付与するため、成膜性良好な樹脂を配合する方法がある。特開昭61-218652号公報には、ポリフェニレンエーテルと、スチレン系熱可塑性ポリマー、ならびに、トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートとの組み合わせが開示されている。しかしながら、これらの樹脂は高周波領域での誘電特性が劣っている為、結果としてポリフェニレンエーテル系フィルム自身の誘電特性を損なうこととなっている。

【0005】

10 【発明が解決しようとする課題】 本発明は以上のような事情に鑑みてなされたものであり、ポリフェニレンエーテルに成膜性を付与し、優れた誘電特性を維持したフィルムを提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上述のような問題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、本発明の目的に沿ったポリフェニレンエーテル系フィルムを見出し発明を完成するに至った。すなわち本発明は、ポリフェニレンエーテルと不飽和カルボン酸または酸無水物との反応生成物からなるフィルムを提供する。

20 【0007】 以下にこの発明を詳しく説明する。本発明において使用されるポリフェニレンエーテルは次の一般式1で表わされる。

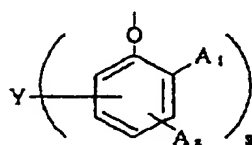
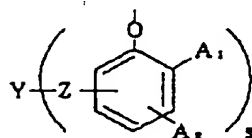
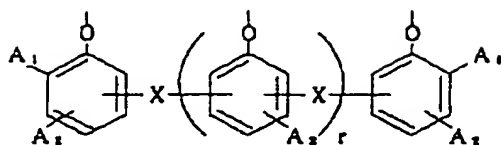
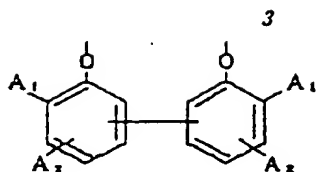
【0008】

【化1】

の一般式2で表わされる化合物群が挙げられる。

【0011】

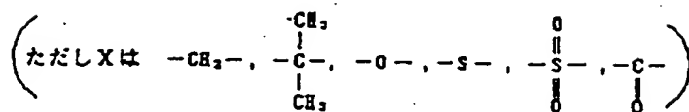
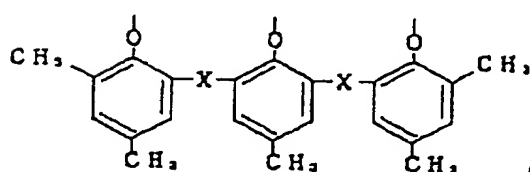
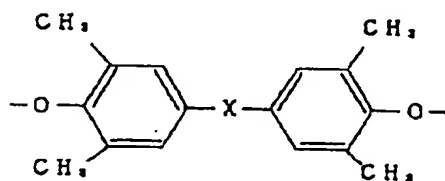
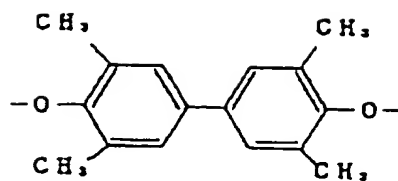
【化2】



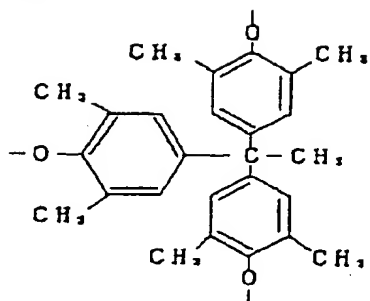
【0012】(式中、 A_1 、 A_2 は同一または異なる炭素数1～4の直鎖状アルキル基を表わし、 X は脂肪族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、アラルキル基およびそれらの置換誘導体、酸素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を表わし、 Y は脂肪族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、芳香族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、アラルキル基およびそれらの置換誘導体を表わし、 Z は酸素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を表わし、 A_1 と直接結合した2つのフェニル基、 A_2 と X 、 A_2 と Y 、 A_2 と Z の結合位置はすべてフェノール性水酸基のオルト位およびパラ位を示し、 r は0～4、 s は2～6の整数を表わす。)具体例として、下記化3～化4等があげられる。

【0013】

【化3】

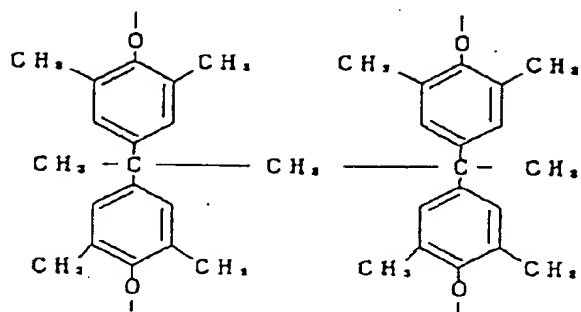


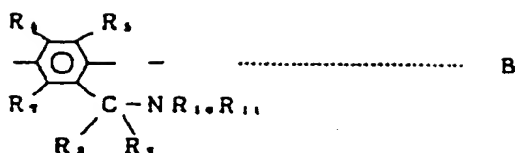
【0014】
【化4】



等が挙げられる。一般式1中のJで表わされるポリフェニレンエーテル鎖中には、一般式Aで表わされる単位
30 の他、次の一般式5で表わされる単位が含まれてい
てもよい。

【0015】
【化5】





(式中、 $R_1 \sim R_6$ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、アリール基、ハロアルキル基を表わし、 R_{10} 、 R_{11} は各々独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表わし、 R_{10} 、 R_{11} が同時に水素であることはない。)

一般式Bの単位の例としては、



等が挙げられる。

【0016】本発明に用いられる一般式1のポリフェニレンエーテル樹脂の好ましい例としては、2, 6-ジメチルフェノールの単独重合で得られるポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)のステレングラフト共重合体、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールの共重合体、2, 6-ジメチルフェノールと2, 6-ジメチル-3-フェニルフェノールの共重合体、2, 6-ジメチルフェノールと多官能性フェノール化合物 Q(H)m (mは2~6の整数)の存在下で重合して得られた多官能性ポリフェニレンエーテル樹脂、例えば特開昭63-301222号公報、特開平1-297428号公報に開示されているような一般式AおよびBの単位を含む共重合体等が挙げられる。

【0017】以上述べたポリフェニレンエーテル樹脂の分子量については、30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{sp}/c が0.1~1.0の範囲にあるものが良好に使用できる。特に強度等の点からは0.3~1.0が好ましい。本発明に用いられる反応生成物は、上記のポリフェニレンエーテル樹脂を不飽和カルボン酸または酸無水物と反応させることによって製造される。適当な酸および酸無水物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、無水グルタコン酸、無水シトラコン酸等が挙げられる。特に無水マレイン酸が入手のし易さ、取り扱い易さの面で好まれる。反応はポリフェニレンエーテル樹脂と不飽和カルボン酸または酸無水物を100℃~390℃の温度範囲で加熱することによって行われる。この際ラジカル開始剤を共存させてもよい。溶液法と熔融混合法の両方が使用できるが、

押出し機等を用いる熔融混合法の方が簡便に行うことができ、本発明の目的に適している。不飽和カルボン酸または酸無水物の割合は、ポリフェニレンエーテル樹脂100重量部に対し、0.01~5.0重量部、好ましくは0.1~3.0重量部である。

【0018】上記の反応生成物を成膜する方法としては、特に限定されないが、溶媒を用いる乾式法(キャスト法)、湿式法、少量の溶媒でポリフェニレンエーテルを可塑化する熔融成膜法等が挙げられる。溶媒成膜に用いられる溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、トリクロロエチレン等のハロゲン系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒等が単独で、あるいは二種以上を組み合わせ用いられる。

【0019】樹脂の濃度は、最終的に得られるフィルムの厚みによって適切にコントロールして用いることができ、特に限定されない。フィルムの厚みについても特に限定されず、任意の厚みのフィルムが製造できる。乾燥方法も特に制限されることなく通常の熱風乾燥、遠赤外線乾燥等が使用できる。また本発明のポリフェニレンエーテル樹脂の成膜性を損わないかぎりにおいてポリフェニレンエーテル樹脂等の各種熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、酸化防止剤等を添加しても良い。

【0020】

【実施例】以下、本発明を一層明確にするために実施例を挙げて説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものではない。

【0021】

【参考例1】30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{sp}/c が0.54のポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)100重量部と、無水マレイン酸1.5重量部、および2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサ

ン（日本油脂（株）製 パーヘキサ25B）1.0重量部を室温でドライブレンドした後、シリンダー温度300℃、スクリー回転数230rpmの条件で二軸押し機により押出した。この反応生成物をAとする。

【0022】

【参考例2】参考例1と同様の方法で測定した粘度数 η_{sp}/c が0.60のポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル）100重量部と、無水マレイン酸1.5重量部を室温でドライブレンドした後、シリンダー温度300℃、スクリー回転数230rpmの条件で二軸押し機により押出した。この反応生成物をBとする。

【0023】

【実施例1～4】上記ポリマーA又はBを表1に示した溶媒に溶解し、塗工機を用いてガラス板上に塗布した。乾燥後のフィルムの厚さは約50 μ mであった。成膜性*

*はいずれも良好であった。また実施例1～4について、得られたフィルムの誘電率を測定したところ、2.5～2.6であった。結果を表1に示す。

【0024】さらに、実施例2について得られたフィルムの引張強度を測定したところ、700kg/cm²であった。

【0025】

【比較例1, 2】上記ポリマーA又はBの代わりに、30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{sp}/c が0.54のポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル）を用いて表1の組成で実施例1～4と同じ操作を繰り返した。成膜性がないためヒビ割れが発生し、外観が良好なフィルムはいずれも得られなかった。

【0026】

【表1】

		組 成 (重量部)		成膜性の有無	誘電率
		ポリフェニレンエーテル樹脂 ^{a)}	溶 媒		
実 施 例	1	30 (A)	70 (クロロホルム)	○	2.5
	2	40 (B)	60 (クロロホルム)	○	2.6
	3	35 (A)	65 (トリ クロロエチレン)	○	2.6
	4	40 (B)	60 (トリ クロロエチレン)	○	2.5
比 較 例	1	30	70 (クロロホルム)	×	2.4
	2	40	60 (トリ クロロエチレン)	×	2.4

a) 表中 () 内は使用したポリマーの種類を表す。

b) ○： 成膜性良好

×： ヒビ割れが発生し、外観が良好なフィルムは得られなかった。

【0027】

【発明の効果】本発明のポリフェニレンエーテル系フィルムは、溶媒成膜性が良好であり、取り扱い性に優れたフィルムが得られる。従って本発明の材料は、電気産

業、電子産業、宇宙・航空機産業等の分野において誘電材料、絶縁材料、耐熱材料等として用いることができる。